

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-195084

(43)Date of publication of application : 28.07.1998

(51)Int. Cl.

C07F 7/18
 B01J 23/72
 B01J 23/86
 B01J 27/055
 B01J 27/122
 B01J 27/232
 B01J 27/25
 B01J 27/26
 B01J 31/02
 B01J 31/04
 B01J 31/22
 C08F 30/08
 // C07B 61/00

(21)Application number : 09-004465

(71)Applicant : NITTO KASEI CO LTD
NOF CORP

(22)Date of filing : 14.01.1997

(72)Inventor : FUJINO JUNJI
TANIGUCHI HISASHI
MORI KIIYOMI
MASUOKA SHIGERU
ITO MASAYASU

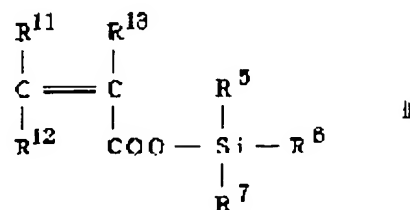
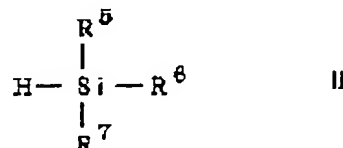
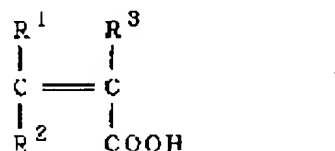
(54) PRODUCTION OF POLYMERIZABLE TRIORGANOSILYL UNSATURATED CARBOXYLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound in high purity and yield by reacting a specific unsaturated carboxylic acid with a specific triorganosilane in the presence of at least one kind of catalyst selected from copper and copper compounds.

SOLUTION: This compound of formula III (R11 and R12 are each H, methyl, etc.; R13 is H, methyl, etc.) is obtained by reacting an unsaturated carboxylic acid (e.g. acrylic acid, methacrylic acid) of formula I (R1 and R2 are each H, methyl, etc.; R3 is H, methyl, etc.) having 0.5-3 molar equivalents of carboxyl group with a triorganosilane of formula II (R5 and R6 are each an alkyl, cycloalkyl, aryl, etc.) in the presence of at least one kind of catalyst selected from among copper and copper compounds (e.g. copper oxide, copper suboxide, copper hydroxide, copper carboxylate, copper alkoxide, etc.) at 0.005-

0.5mol, in terms of copper element, per mole of the organosilane at -20 to 250°C, in



an industrially advantageous way, with no reduction of the double bond of the polymerizable unsaturated carboxylic acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

特開平10-195084

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 7 F	7/18	C 0 7 F	7/18 K
B 0 1 J	23/72	B 0 1 J	23/72 X
	23/86		23/86 X
	27/055		27/055 X
	27/122		27/122 X

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-4465

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月14日

(71) 出願人 000227342

日東化成株式会社

大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72) 発明者 藤野 淳二

大阪府茨木市三島丘2丁目16番地23号

(72) 発明者 谷口 寿

兵庫県尼崎市南塚口町7-22-1

(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

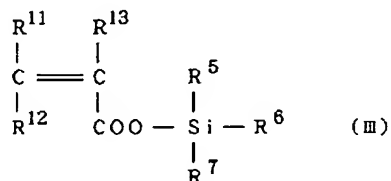
(54) 【発明の名称】 重合性トリオルガノシリル不飽和カルボキシレートの製造法

(57) 【要約】

【課題】 反応工程が簡素で、飽和化合物が少なく高純度の重合性トリオルガノシリル不飽和カルボキシレートを高収率でうる製造方法の提供。

【解決手段】 不飽和カルボン酸とトリオルガノシランとを銅または銅化合物を触媒として用いて反応させることを特徴とする、一般式 (III) で示す重合性トリオルガノシリル不飽和カルボキシレートの製造法。

【化7】



【式中、R¹¹およびR¹²は、同一または異なって、水素原子、メチル基または-COOR¹⁴基（ここで、R¹⁴はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはトリオルガノシリル基を表す）を表し、R¹³は水素原子、メチル基または-CH₂COOR¹⁴基（こ

こで、R¹⁴は前記と同じである）を表し、R¹¹およびR¹²の少なくとも一方は水素原子であり（ただし、R¹³がメチル基または-CH₂COOR¹⁴基のときは、R¹¹およびR¹²は両方とも水素原子である）、R⁵、R⁶およびR⁷は前記と同じである】。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I)

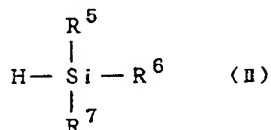
【化1】



〔式中、 R^1 および R^2 は、同一または異なって、水素原子、メチル基または $-COOR^4$ 基（ここで、 R^4 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す）を表し、 R^3 は水素原子、メチル基または $-CH_2COOR^4$ 基（ここで、 R^4 は前記と同じである）を表し、 R^1 および R^2 の少なくとも一方は水素原子である（ただし、 R^3 がメチル基または $-CH_2COOR^4$ 基のときは、 R^1 および R^2 は両方とも水素原子である）〕で示される不飽和カルボン酸と、一般式

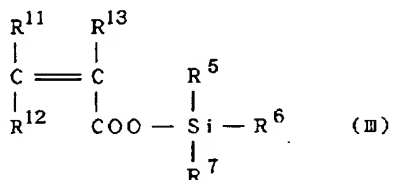
(II) :

【化2】



（式中、 R^5 、 R^6 および R^7 は、同一または異なって、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す）で示されるトリオルガノシランとを反応させて、一般式 (III) :

【化3】



〔式中、 R^{11} および R^{12} は、同一または異なって、水素原子、メチル基または $-COOR^{14}$ 基（ここで、 R^{14} はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基または前記一般式 (II) で示されるトリオルガノシランから誘導されるトリオルガノシリル基を表す）を表し、 R^{13} は水素原子、メチル基または $-CH_2COOR^{14}$ 基（ここで、 R^{14} は前記と同じである）を表し、 R^{11} および R^{12} の少なくとも一方は水素原子であり（ただし、 R^{13} がメチル基または $-CH_2COOR^{14}$ 基のときは、 R^{11} および R^{12} は両方とも水素原子である）、 R^5 、 R^6 および R^7 は前記と同じである〕で示される重合性トリオルガノシリル不飽和カルボキシレートとを製造する際に、銅および銅化合物の1種または2種以上を触媒として用いることを特徴とする重合性トリオルガノシリル不飽和カルボキシレートの製造法。

【請求項2】 前記化合物が、酸化銅、亜酸化銅、水酸化銅、炭酸銅、クロム酸銅、重クロム酸銅、ハロゲン化銅、硫酸銅、硝酸銅またはシアン化銅である請求項1記載の重合性トリオルガノシリル不飽和カルボキシレートの製造法。

【請求項3】 前記銅化合物が、銅カルボキシレート、銅アルコキシドまたは銅錯体である請求項1記載の重合性トリオルガノシリル不飽和カルボキシレートの製造法。

【請求項4】 前記不飽和カルボン酸が、アクリル酸またはメタクリル酸である請求項1、2または3記載の重合性トリオルガノシリル不飽和カルボキシレートの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、重合性トリオルガノシリル不飽和カルボキシレートの製造法に関する。さらに詳しくは、重合性不飽和カルボン酸とトリオルガノシランとを反応させ、重合性トリオルガノシリル不飽和カルボキシレートを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】重合性トリオルガノ不飽和カルボキシレートの製造は、従来一般的に、不飽和カルボン酸とトリオルガノモノクロロシランとを、トリエチルアミンのような塩基の存在下で脱塩化水素する方法で行われている。しかし、この方法では、副生する塩化水素を除去する工程が必要となり、工程が複雑になり、収率および純度を低下させる欠点があった。

【0003】他方、カルボン酸とハイドロシランをパラジウム、ニッケル、ロジウムなどの金属または金属化合物を含んだ触媒の存在下で反応させてシリルカルボキシレートを製造する方法が知られている (L. H. Sommer, J. E. Lyons, J. Am. Chem. Soc., 91, 7061 (1969))。

【0004】しかし、この反応を、重合性不飽和カルボン酸とトリオルガノシランを用いて行うと反応中に発生した水素により、重合性不飽和カルボン酸の二重結合が還元（水添）され多量のトリオルガノシリル飽和カルボキシレートが同時に生成する。重合性トリオルガノシリル不飽和カルボキシレートを精製するためには、蒸留が必要であるが、これらトリオルガノシリル飽和カルボキシレートは沸点が目的物の重合性トリオルガノシリル不飽和カルボキシレートに非常に近いので蒸留による精製が難しく、高純度の重合性トリオルガノシリル不飽和カルボキシレートをうるのは困難である。

【0005】また、不飽和カルボン酸とトリオルガノシランとを反応させてトリオルガノシリル不飽和カルボキシレートをうる方法として特開平4-154789号公報ではパラジウム触媒と配位子の存在下で行う方法が、特開平4-154790号公報ではパラジウム触媒と非プロトン溶媒の存在下で行う方法が、それぞれ提案され

ているが、これらの方法では、トリオルガノシリル飽和カルボキシレートが多く、満足できる品質かつ収率で、目的物である重合性トリオルガノシリル不飽和カルボキシレートをうることができない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来の技術の欠点に鑑み、好ましくない副生成物であるトリオルガノシリル飽和カルボキシレートを生成することなく、目的物である重合性トリオルガノシリル不飽和カルボキシレートを、高純度かつ高収率で製造する方法を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる目的を達成するために鋭意検討した結果、不飽和カルボン酸とトリオルガノシランとを銅および銅化合物の1種または2種以上を触媒として用いて反応させると、重合性不飽和カルボン酸の二重結合の還元を伴うことなく、重合性トリオルガノシリル不飽和カルボキシレートを高純度かつ高収率で製造できることを見出し、本発明に至った。

【0008】すなわち本発明は、(1) 一般式 (I) :

【0009】

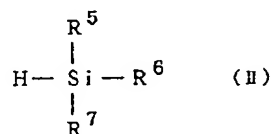
【化4】



【0010】【式中、 R^1 および R^2 は、同一または異なって、水素原子、メチル基または $-COOR^4$ 基(ここで、 R^4 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す)を表し、 R^3 は水素原子、メチル基または $-CH_2COOR^4$ 基(ここで、 R^4 は前記と同じである)を表し、 R^1 および R^2 の少なくとも一方は水素原子である(ただし、 R^3 がメチル基または $-CH_2COOR^4$ 基のときは、 R^1 および R^2 は両方とも水素原子である)]で示される不飽和カルボン酸と、一般式 (II) :

【0011】

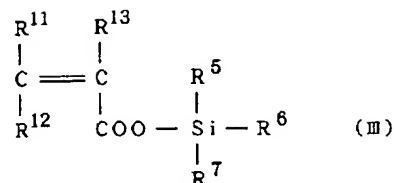
【化5】



【0012】(式中、 R^5 、 R^6 および R^7 は、同一または異なって、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す)で示されるトリオルガノシランとを反応させて、一般式 (III) :

【0013】

【化6】



【0014】【式中、 R^{11} および R^{12} は、同一または異なって、水素原子、メチル基または $-COOR^{14}$ 基(ここで、 R^{14} はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基または前記一般式 (II) で示されるトリオルガノシランから誘導されるトリオルガノシリル基を表す)を表し、 R^{13} は水素原子、メチル基または $-CH_2COOR^{14}$ 基(ここで、 R^{14} は前記と同じである)を表し、 R^{11} および R^{12} の少なくとも一方は水素原子であり(ただし、 R^{13} がメチル基または $-CH_2COOR^{14}$ 基のときは、 R^{11} および R^{12} は両方とも水素原子である)、 R^5 、 R^6 および R^7 は前記と同じである]で示される重合性トリオルガノシリル不飽和カルボキシレートを製造する際に、銅および銅化合物の1種または2種以上を触媒として用いることを特徴とする重合性トリオルガノシリル不飽和カルボキシレートの製造法に関する。

【0015】さらに本発明は、(2) 前記銅化合物が、酸化銅、亜酸化銅、水酸化銅、炭酸銅、クロム酸銅、重クロム酸銅、ハロゲン化銅、硫酸銅、硝酸銅またはシアニ化銅である前記(1)項記載の重合性トリオルガノシリル不飽和カルボキシレートの製造法に関する。

【0016】さらに本発明は、(3) 前記銅化合物が、銅カルボキシレート、銅アルコキシドまたは銅錯体である前記(1)項記載の重合性トリオルガノシリル不飽和カルボキシレートの製造法に関する。

【0017】さらに本発明は、(4) 前記不飽和カルボン酸が、アクリル酸またはメタクリル酸である前記(1)、(2)または(3)項記載の重合性トリオルガノシリル不飽和カルボキシレートの製造法に関する。

【0018】

【発明の実施の形態】一般式 (I) において、 R^1 または R^2 で示される $-COOR^4$ 基中の R^4 で示されるアルキル基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ラウリル、ヘキサデシル、ステアシルなどの炭素数1~18の直鎖状、分岐鎖状の未置換または置換アルキル基があげられる。また R^4 で示されるシクロアルキル基としては、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、エチルシクロヘキシル、メトキシシクロヘキシル、クロロシクロヘキシル、シクロペンチル、シクロデシルなどの炭素数6~12の未置換または置換シクロアルキル基があげられる。また R^4 で示されるアリール基としてはフェニル、トリル、キシリル、メシチル、エチルフェニル、プロピ

ルフェニル、イソプロピルフェニル、メトキシフェニル、フェノキシフェニル、クロロフェニル、ナフチルなどの炭素数6～12の未置換または置換アリール基があげられる。さらに R^4 で示されるアラルキル基としては、ベンジル、メチルベンジル、メトキシベンジル、エトキシベンジル、フェノキシベンジル、フェニルエチル、フェニルブチル、クロロベンジルなどの炭素数7～14の未置換または置換アラルキル基があげられる。

【0019】本発明で使用される一般式(I)で示される不飽和カルボン酸は、分子内にカルボキシル基と重合性不飽和二重結合とを有する化合物であり、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノ n -ブチル、マレイン酸モノラウリル、マレイン酸モノシクロヘキシル、マレイン酸モノフェニルなどのマレイン酸モノエステル、フマル酸、フマル酸モノメチル、フマル酸モノ n -ブチル、フマル酸モノベンジルなどのフマル酸モノエステル、イタコン酸、クロトン酸などがあげられる。とくにアクリル酸とメタクリル酸が有用である。

【0020】一般式(II)において、 R^5 、 R^6 または R^7 で示されるアルキル基としては、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、sec-ブチル、 t -ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ラウリル、ステアリルなどの炭素数1～18の直鎖状、分岐鎖状の未置換または置換アルキル基があげられる。また R^5 、 R^6 または R^7 で示されるシクロアルキル基としては、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、エチルシクロヘキシル、メトキシシクロヘキシル、クロロシクロヘキシル、シクロペンチル、シクロドデシルなどの炭素数6～12の未置換または置換シクロアルキル基があげられる。また R^5 、 R^6 または R^7 で示されるアリール基としてはフェニル、トリル、キシリル、メシチル、エチルフェニル、プロピルフェニル、イソプロピルフェニル、メトキシフェニル、フェノキシフェニル、クロロフェニル、ナフチルなどの炭素数6～12の未置換または置換アリール基があげられる。さらに R^5 、 R^6 または R^7 で示されるアラルキル基としては、ベンジル、メチルベンジル、メトキシベンジル、エトキシベンジル、フェノキシベンジル、フェニルエチル、フェニルブチル、クロロベンジルなどの炭素数7～14の未置換または置換アラルキル基があげられる。

【0021】本発明で使用される一般式(II)で表されるトリオルガノシランの具体例としては、たとえばトリメチルシラン、トリエチルシラン、トリ n -プロピルシラン、トリイソプロピルシラン、トリ n -ブチルシラン、トリイソブチルシラン、トリsec-ブチルシラン、トリ n -ヘキシルシラン、トリフェニルシラン、ジメチル t -ブチルシラン、ジメチル n -オクチルシラン、ジメチラウリルシラン、ジメチルステアリルシラン、ジメチルシクロヘキシルシラン、エチルジ n -ブチル

ルシラン、エチルジフェニルシラン、ブチルジフェニルシラン、ジエチルフェニルシラン、ジイソプロピル n -ブチルシラン、 n -ブチルジフェニルシラン、 t -ブチルジフェニルシランなどがあげられる。

【0022】一般式(III)において、 R^{11} もしくは R^{12} で示される $-COOR^{14}$ 基中の R^{14} または R^3 で示される $-CH_2COOR^{14}$ 基中の R^{14} で示されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基は、それぞれ R^4 で示されるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基と同一である。

【0023】本発明では触媒として銅および銅化合物が使用される。

【0024】銅は銅金属単体でも銅合金でもよく、これらは粉末、小片、小粒などの形態で、またラネー銅のような多孔質の形態で使用できる。

【0025】前記銅化合物としては、分子内に1個以上の銅原子(原子価は1価、2価、3価のいずれであつてもよい)が含まれていれば、特に限定されるものではないが、特に、酸化銅、亜酸化銅、水酸化銅、炭酸銅、クロム酸銅、重クロム酸銅、ハロゲン化銅、硫酸銅、硝酸銅、シアン化銅、銅カルボキシレート、銅アルコキシドおよび銅錯体が好ましい。

【0026】銅カルボキシレートとしては、分子内に1個以上のカルボキシル基を有する化合物の銅塩であれば特に限定されるものではないが、たとえば酢酸銅、酪酸銅、プロピオン酸銅、オクチル酸銅、ラウリン酸銅、ステアリン酸銅、メタクリル酸銅、アクリル酸銅、クロトン酸銅、ビニル酢酸銅、ペンテン酸銅、オレイン酸銅、テトロール酸銅、ステアロール酸銅、リノール酸銅、リノレン酸銅などの炭素数1～18の飽和または不飽和脂肪酸モノカルボン酸の銅塩、シュウ酸銅、マロン酸銅、コハク酸銅、アジピン酸銅、セバシン酸銅、タプシン酸銅、アイコサン二酸銅、マレイン酸銅、フマル酸銅、フタル酸銅、イソフタル酸銅、テレフタル酸銅など炭素数2～18の飽和または不飽和ジカルボン酸の銅塩、もしくはこれら飽和または不飽和ジカルボン酸の炭素数1～18のアルキル基、アリール基またはアラルキル基のモノエステルの銅塩、安息香酸銅、ナフチル酸銅、フェニル酢酸銅、 p -エトキシフェニル酢酸銅、フェノキシフェニル酢酸銅、2-フェニルプロピオン酸銅、ケイ皮酸銅、アビエチン酸銅、シクロヘキサカルボン酸銅など炭素数7～14の炭素環カルボン酸の銅塩、フランカルボン酸銅、チオフエンカルボン酸銅、ニコチン酸銅など炭素数5～12の複素環カルボン酸の銅塩、グリコール酸銅、乳酸銅、クエン酸銅、酒石酸銅、サリチル酸銅、トリオキシステアリン酸銅など炭素数2～18のヒドロキシ酸の銅塩、グリオキシル酸銅、ピルビン酸銅、2-オキシ吉草酸銅、イソプロピルピルビン酸銅、アセト酢酸銅、ジケトステアリン酸銅など炭素数2～18のオキソ酸の銅塩などがあげられる。これらの銅カルボキシレ

ートはハロゲン、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基などで置換されていてもよい。

【0027】銅アルコキシドとしては、分子内に1個以上のヒドロキシル基を有する化合物の銅塩であれば特に限定されないが、たとえばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコールなど炭素数1~18の脂肪族1価アルコールの銅塩、フェノール、p-クロロフェノール、クレゾール、キシレノール、ナフトールなど炭素数6~12の1価のフェノール類の銅塩、ベンジルアルコール、メチルベンジルアルコール、メトキシベンジルアルコール、フェノキシベンジルアルコール、クロロベンジルアルコール、2-フェニルエタノールなど炭素数6~12の1価の芳香族アルコールの銅塩、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノ、ピロガロール、ピフェニル-4, 4'-ジオールなど炭素数2~12の脂肪族多価アルコールまたは多価フェノール類の銅塩、ビニルアルコール、アリルアルコール、オレイルアルコールなど炭素数2~18の不飽和脂肪族アルコールの銅塩などがあげられる。これらの銅アルコキシドはハロゲン、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基などで置換されていてもよい。

【0028】また、銅錯体としては、銅と配位結合を有する化合物であれば限定されないが、たとえば銅アセチルアセトネート、キノリン銅、テトラキス（ピリジン）銅・過塩素酸塩、ビス（エチレンジアミン）銅などがあげられる。

【0029】前記銅または銅化合物は、それぞれの1種を単独で使用してもよく、あるいはそれぞれの2種以上を併用してもよく、さらに銅の1種以上と銅化合物の1種以上を併用してもよい。また、たとえば、酸化銅、水酸化銅、炭酸銅などと、フェノール、酢酸、アクリル酸、メタクリル酸などを反応初期もしくは反応中に反応系に添加して、その場で銅アルコキシド、銅カルボキシレート形成するようにしてもよい。また、前記銅または銅化合物は、炭素、アルミナ、シリカなどに担持させたものを用いることもできる。

【0030】銅または銅化合物の使用量としては、トリオルガノシラン1モルに対し、銅元素として0.005モル以上、なかんづく0.02モル以上の範囲が好ましい。銅または銅化合物の使用量が前記範囲より少ないと、触媒作用が十分に奏されがたい。銅または銅化合物の使用量の上限値はとくに制限されないが、多すぎると、銅または銅化合物からの不純物が混入して目的物の純度が低下する傾向にあるから、トリオルガノシラン1モルに対して銅元素として0.5モル以下、なかんづく0.3モル以下の範囲が好ましい。反応には、反応速度

をコントロールするが、トリブチルフォスフィン、トリフェニルフォスフィンのような配位子を併用してもよい。

【0031】本発明においては、前記不飽和カルボン酸とトリオルガノシランを、銅または銅化合物の存在下で、通常-20~250℃、好ましくは0~180℃の温度範囲で脱水素反応によるシリルエステル化反応を行わせる。この反応は通常溶媒を加えた溶液の状態で行われるが、無溶媒でもとくに支障はなく、また反応物の一部を滴下することによる反応の制御も可能である。

【0032】トリオルガノシランと不飽和カルボン酸の割合は、トリオルガノシラン1モルに対し、不飽和カルボン酸のカルボキシル基0.5~3モル当量とするのがよい。

【0033】前記反応に用いる溶媒としては、たとえばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキサイド、アセトニトリル、ヘキサメチルホスホアミド、N-メチルピロリドン、トリエチルアミンなど非プロトン系極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどアルコール系溶媒、エチレンジクロライド、クロロホルム、四塩化炭素など塩素化炭化水素系溶媒などがあげられる。また、これらの溶媒は単独で使用してもよく、あるいは2種以上を混合して使用してもよい。

【0034】また前記反応においては、重合を防止するために、ハイドロキノ、p-メトキシフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルヒドロキシベンゼンなどの重合禁止剤を添加してもよく、反応中に生成する水素は、窒素ガス、酸素-窒素混合ガス（空気も含む）を反応液に吹き込んで系外に逃がしてもよい。

【0035】反応終了後反応混合物を常法により処理して本発明の目的化合物をうる。たとえば、触媒を濾別し、濾液を濃縮後蒸留する。このようにして重合性トリオルガノシリル不飽和カルボキシレートが高収率かつ高純度でえられ、従来例のようなトリオルガノシリル飽和カルボキシレートは、ほとんど含まれない。

【0036】

【実施例】以下に実施例および比較例により、本発明を具体的に説明する。純度および不飽和/飽和比（重量比）については、ガスクロマトグラフィにより測定した。不飽和/飽和比は、本発明の目的化合物であるトリオルガノシリル不飽和カルボキシレートとその二重結合が還元されたトリオルガノシリル飽和カルボキシレートとの重量比である。収率は使用したトリオルガノシラン

に基づく収率である。

【0037】実施例1

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えたフラスコに、トリ
n-ブチルシラン100.2g (0.5モル)、メタクリル酸47.3g (0.55モル、シランの1.1倍モル)、
、ハイドロキノン0.2g、ジメチルホルムアミド40g、亜酸化銅6.0gを加え、105℃で8時間加
熱した。その後触媒を濾別し、濾液を濃縮後蒸留し、トリ
n-ブチルシリルメタクリレート125.1g (b. p. 114~116℃/3mmHg、収率88.1%)
をえた。このものの純度は99.0%で、不飽和/飽和
比=100/0であった。

【0038】実施例2

実施例1と同じ装置に、トリイソプロピルシラン79.2g (0.5モル)、メタクリル酸47.3g (0.55モル、シランの1.1倍モル)、
、p-メトキシフェノール0.2g、アセトニトリル40g、酸化銅4.0gを加え、80℃で8時間加熱した。その後触媒を濾別
し、濾液を濃縮後蒸留し、トリイソプロピルシリルメタ
クリレート111.6g (b. p. 110~112℃/10mmHg、収率92.0%)をえた。このものの純

度は99.2%で、不飽和/飽和比=100/0であつた。

【0039】実施例3

実施例1と同じ装置に、ジイソプロピルn-ブチルシラン86.1g (0.5モル)、アクリル酸39.6g (0.55モル、シランの1.1倍モル)、
、p-メトキシフェノール0.2g、アセトニトリル40g、銅粉末3.0gを加え、80℃で12時間加熱した。その後触
媒を濾別し、濾液を濃縮後蒸留し、ジイソプロピルn-
ブチルシリルアクリレート106.0g (b. p. 74~77℃/0.6mmHg、収率87.5%)をえた。
このものの純度は99.5%で、不飽和/飽和比=100/0であった。

【0040】実施例4~7

実施例1と同じ装置に、表1の配合割合にしたがって、
トリオルガノシラン、不飽和カルボン酸、脱水素触媒と
しての銅化合物、重合禁止剤および溶媒を仕込み、表1
記載の条件で反応させ、重合性トリオルガノシリル不飽
和カルボキシレートをえた。結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

表 1

実施例	トリオルガノシラン	不飽和カルボン酸	銅化合物 (g)	重合禁止剤 (g)	溶媒 (g)	反応温度/反応時間	収量 (g)	収率 (%)	純度 (%)	不飽和/飽和比
4	ジメチルラウリルシラン 114.2g (0.5モル)	メタクリル酸 47.3g (0.55モル)	酸化銅 2.0 炭酸銅 2.0	p-メトキシフェノール 0.2	アセトニトリル 40	80℃/12時間	137.2	89.5	98.5	100/0
5	トリn-ブチルシラン 100.2g (0.5モル)	アクリル酸 43.2g (0.6モル)	銅メトキシド 6.0	p-メトキシフェノール 0.2	トルエン 60 DMF 40	80℃/8時間	126.6	88.7	98.3	100/0
6	ジイソプロピルn-ブチルシラン 86.1g (0.5モル)	メタクリル酸 51.8g (0.6モル)	メタクリル酸銅 4.0	ハイドロキノン 0.2	酢酸ブチル 60 DMF 20	100℃/10時間	111.2	88.0	99.2	100/0
7	1-ブチルジフェニルシラン 120.1g (0.5モル)	マレイン酸モノメチル 71.5g (0.6モル)	銅アセチルアセトネート 4.0	-	トルエン 70 トリエチルアミン 10	90℃/8時間	148.6	87.5	98.0	100/0
8	トリn-ブチルシラン 100.2g (0.5モル)	マレイン酸 29.0g (0.25モル)	マレイン酸銅 4.0	-	キシレン 60 ジオキサン 20	100℃/10時間	111.5	86.3	97.6	100/0

【0042】比較例1

実施例1と同じ装置に、トリn-ブチルシラン100.2g (0.5モル)、メタクリル酸47.3g (0.55モル、シランの1.1倍モル)、
、p-メトキシフェノール0.2g、ジメチルホルムアミド60gと、1%パラ
ジウム-炭素1.0gを加え、100℃で5時間加熱した。その後触媒を濾別し、濾液を濃縮後蒸留し、トリ
n-ブチルシリルメタクリレート123.5g [b.

p. 112~116℃/3mmHg、収率87.0% (飽和化合物を含む)]をえた。このものの純度は70.2%で、不飽和/飽和比=70.7/29.3で、
実収率 (飽和化合物を除いた収率) は61.5%であつた。

【0043】比較例2

実施例1と同じ装置に、ジイソプロピルn-ブチルシラン86.2g (0.5モル)、アクリル酸43.2g

(0.6モル、シランの1.0モル)、ハイドロキノ
ン0.2g、トルエン100g、トリス(トリフェニ
ルフォスフィン)クロロジウム0.5gを加え、10
0℃で5時間加熱した。その後触媒を濾別し、濾液を濃
縮後蒸留し、ジイソプロピル α -ブチルシリルアクリレ
ート107.4g [b. p. 102~104℃/3mm
Hg、収率85.0% (飽和化合物を含む)] をえた。
このものの純度は55.6%で、不飽和/飽和比=5

6.7/43.3で(率(飽和化合物を除いた収
率)は48.2%であった。

【0044】

【発明の効果】本発明の方法によれば、トリオルガノシ
リル飽和カルボキシレートを生ずることなく、重合性
トリオルガノシリル不飽和カルボキシレートを、高収率
かつ高純度で製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶ 識別記号
B 0 1 J 27/232
27/25
27/26
31/02 1 0 1
31/04
31/22
C 0 8 F 30/08
// C 0 7 B 61/00 3 0 0

F I
B 0 1 J 27/232 X
27/25 X
27/26 X
31/02 1 0 1 X
31/04 X
31/22 X
C 0 8 F 30/08
C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 毛利 喜代美
兵庫県神戸市北区鹿の子台北町5丁目23-
12

(72)発明者 舩岡 茂
兵庫県神戸市西区狩場台3-7-25-303
(72)発明者 伊藤 雅康
兵庫県伊丹市千僧2-86